



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C10M 169/04 // (C10M 169/04 C10M 107/34, 129/76, 137/04) C10N 40/30	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/09097 (43) 国際公開日 1991年6月27日 (27. 06. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01469 (22) 国際出願日 1990年11月13日 (13. 11. 90) (30) 優先権データ 特願平1/322559 1989年12月14日 (14. 12. 89) JP 特願平2/87014 1990年3月31日 (31. 03. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 清水啓通 (SEIKI, Hiromichi) [JP/JP] 金子正人 (KANEKO, Masato) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市師崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目10番13号 マガタビル4階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : REFRIGERATOR OIL COMPOSITION FOR HYDROFLUOROCARBON REFRIGERANT (54) 発明の名称 水素含有弗化炭化水素冷媒用冷凍機油組成物 (57) Abstract A refrigerator oil composition for a hydrofluorocarbon (hydrogen-containing flon) refrigerant, characterized by comprising a polyoxyalkylene glycol derivative and/or a specified polyester compound and added thereto (a) a partial fatty acid ester of a polyhydric alcohol and (b) a phosphate compound and/or a phosphite compound. It is excellent in the compatibility with a hydrogen-containing flon refrigerant, such as flon (134a), and in the lubricity, and utilizable as a refrigerator oil useful for an improvement in the resistance to abrasion, particularly between an aluminum material and a steel material.		

(57) 要約

ポリオキシアルキレングリコール誘導体及び／又は特定のポリエステル化合物に、(a)多価アルコール部分脂肪酸エステル及び(b)ホスフェート化合物及び／又はホスファイト化合物を配合することを特徴とする水素含有弗化炭化水素（水素含有フロン）冷媒用冷凍機油組成物が開示されている。

本発明の組成物は、フロン 1 3 4 a 等の水素含有フロン冷媒との相溶性にすぐれるとともに、潤滑性能にすぐれ、しかも耐摩耗性、特にアルミニウム材と鋼材との間の耐摩耗性向上に有効な冷凍機油として利用することが可能である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB パルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GI ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル

ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
US 米国

明 細 書

水素含有弗化炭化水素冷媒用冷凍機油組成物

技術分野

本発明は水素含有フロン冷媒用冷凍機油組成物に関し、詳しくは環境汚染で問題となっている冷媒のジクロロジフルオロメタン(以下、フロン12と称す)等の弗素化炭化水素(フロン化合物)の代替となりうる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(以下、フロン134aと称す)等の水素含有弗化炭化水素(水素含有弗化アルカン等)(以下、水素含有フロン化合物という)との相溶性が良好で、かつ耐摩耗性および潤滑性能に優れた冷凍機油組成物に関するものである。

背景技術

近年、環境汚染のおそれのないフロン134a等の水素含有フロン冷媒を用いる冷凍機の潤滑油として、ポリオキシアルキレングリコール誘導体が、上記水素含有フロン冷媒との相溶性が高い点で有効であることが報告されている(米国特許第4,755,316号明細書)。

しかしながら、これらのポリオキシアルキレングリコール誘導体は、上記の冷媒雰囲気下では、耐摩耗性に劣り、特に冷凍機のアルミニウム材と鋼材との間の摩耗を増大させ、実用上大きな問題がある。このアルミニウム材と鋼材の摩擦部分は、レシプロタイプの圧縮機では、ピストンとピストンシュール部

分など、ロータリータイプの圧縮機では、ベーンとハウジング部分などに使用されており、潤滑上重要な要素である。

一方、冷凍機油等に使用されている従来の極圧剤は、水素含有フロン冷媒下では、安定性を害するとともに、耐摩耗効果が充分でなく、実用に耐えるものではなかった。

発明の開示

本発明者らは、フロン 1 3 4 a 等の水素含有フロン冷媒との相溶性にすぐれるとともに、潤滑性能にすぐれ、しかも耐摩耗性、特にアルミニウム材と鋼材との間の耐摩耗性向上に有効な冷凍機油（潤滑油）を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、ポリオキシアルキレングリコール誘導体及び／又は特定のポリエステル化合物に、(a)多価アルコール部分脂肪酸エステル及び(b)ホスフェート化合物及び／又はホスファイト化合物を配合することによって、上記目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち本発明は、(A)ポリオキシアルキレングリコール誘導体及び(B)40℃における動粘度が5～1000cStでありかつエステル結合を二個以上有するポリエステル化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物に、(a)多価アルコール部分脂肪酸エステル及び(b)ホスフェート化合物及びホスファイト化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を配

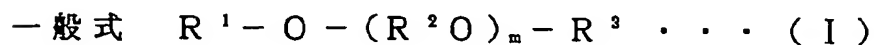
合したことを特徴とする水素含有フロン冷媒用冷凍機油組成物を提供するものである。

また、本発明は上記冷凍機油組成物を用いて、冷媒として水素含有フロン化合物を使用する圧縮型冷凍機の潤滑を行うことを特徴とする潤滑方法を提供し、更に本発明は、コンプレッサー、冷媒としての水素含有フロン化合物及び潤滑油としての上記冷凍機油組成物からなる圧縮型冷凍システムを提供するものである。

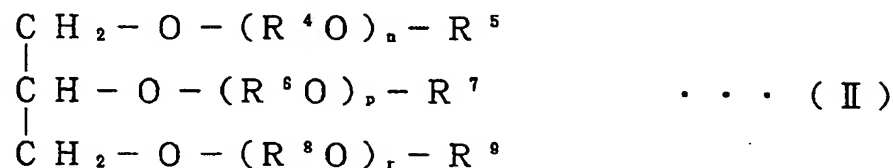
発明を実施するための最良の形態

本発明の冷凍機油組成物の主成分は、(A) ポリオキシアルキレングリコール誘導体、(B) 40℃における動粘度が5～1000 cSt であってエステル結合を二個以上有するポリエステル化合物あるいはこれら(A)、(B)の混合物である。

ここで(A)成分であるポリオキシアルキレングリコール誘導体としては、各種のものがあり、用途等に応じて適宜選定すればよい。その好適なものとしては、



あるいは 一般式



(式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20

のアルケニル基，炭素数 2 ～ 20 のアルキニル基，炭素数 1 ～ 20 のアシル基，炭素数 6 ～ 20 のアリール基，炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基又は炭素数 4 ～ 20 のシクロアルキル基を示し、 R^2 ， R^4 ， R^6 及び R^8 は、それぞれ炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を示す。 m は 3 ～ 100 の数を示し、 n ， p 及び r は、式 $3 \leq n + p + r \leq 100$ を満たす正の数である。）

で表わされる化合物があげられ、これらを単独で又は二種以上混合して用いればよい。式中の R^1 ， R^3 ， R^5 ， R^7 及び R^9 は前述した如く、水素のほか、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基（メチル基，エチル基，プロピル基，ブチル基等），炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基（ビニル基，アリル基，ブテニル基等），炭素数 2 ～ 20 のアルキニル基（エチニル基，プロピニル基等），炭素数 6 ～ 20 のアリール基（フェニル基，トリル基，キシリル基，ノニルフェニル基，ドデシルフェニル基等），炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基（ベンジル基，フェネチル基等）又は炭素数 4 ～ 20 のシクロアルキル基（シクロヘキシル基，シクロヘプチル基，メチルシクロヘキシル基，ノニルシクロヘキシル基等）を示す。そのうち水素，炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましい。とりわけ、一般式（I）の R^1 および R^3 が共に、メチル基であるものが最適である。

また、 R^2 ， R^4 ， R^6 及び R^8 は、それぞれ炭素数

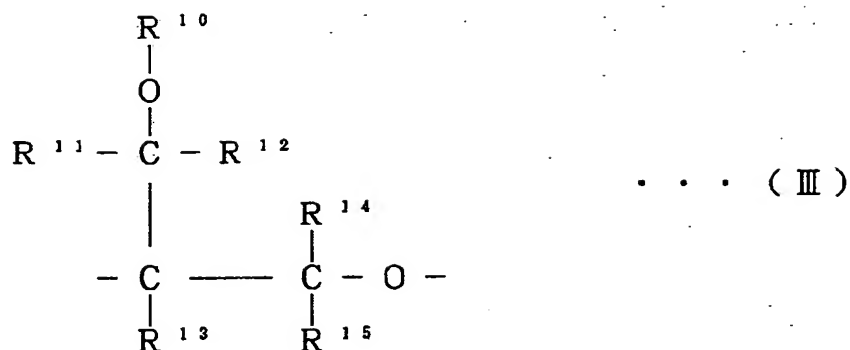
2～4のアルキレン基（つまり、エチレン基，プロピレン基，ブチレン基）を示す。さらに、一般式（I）の m は3～100、好ましくは6～60の数
を示し、また、一般式（II）中の n ， p 及び r は、
式 $3 \leq n + p + r \leq 100$ 、好ましくは式
 $6 \leq n + p + r \leq 60$ を満たす正の数である。

上記一般式（I）あるいは（II）で表わされる化合物の動粘度は、一般に2～250 cSt（100℃）の範囲が好適である。特に、一般式（I）で表わされる化合物の動粘度は、好ましくは5～50 cSt（100℃）、更に好ましくは6 cSt（式中の $m = 12$ ）～50 cSt（100℃）、一層好ましくは7 cSt（式中の $m = 14$ ）～50 cSt（100℃）、最も好ましくは9 cSt（式中の $m = 19$ ）～50 cSt（100℃）である。

また、一般式（I）および（II）において、 R^2O ， R^4O ， R^6O および R^8O は、エチレンオキサイド単位の含量が30重量％以下の共重合物（例えば、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位の共重合物）であることが好ましい。

本発明で使用するポリオキシアルキレングリコール誘導体は、上記のほか、例えば

一般式



(式中、 R^{10} は炭素数1～10の一価の炭化水素基、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ はそれぞれ水素あるいは炭素数1～10の一価の炭化水素基を示す。)

で表わされる構成単位を少なくとも1つ含有するポリオキシアルキレングリコール誘導体などをあげることもできる。

一方、本発明の冷凍機油組成物では、主成分として上記(A)ポリオキシアルキレングリコール誘導体に代えて、(B)40℃における動粘度が5～1000cSt、好ましくは10～500cStであって、エステル結合を二個以上有するポリエステル化合物を用いることができる。このポリエステル化合物としては、各種のものがあ、用途等に応じて適宜選定すればよい。その好適なものとしては、下記の(IV)～(VII)の反応生成物をあげることができる。

(IV) ①多価カルボン酸あるいはその誘導体、
 ②多価アルコールあるいはその誘導体および③一価脂肪酸あるいはその誘導体の反応生成物

(V) ①多価カルボン酸あるいはその誘導体, ②多価アルコールあるいはその誘導体および④一価脂肪族アルコールあるいはその誘導体の反応生成物

(VI) ②多価アルコールあるいはその誘導体および③一価脂肪酸あるいはその誘導体の反応生成物 (好ましくは当量反応生成物)

(VII) ④一価脂肪族アルコールあるいはその誘導体および①多価カルボン酸あるいはその誘導体の反応生成物

(VIII) ①多価カルボン酸あるいはその誘導体および②多価アルコールあるいはその誘導体の反応生成物

ここで①多価カルボン酸は、各種のものがあるが、好ましくは炭素数 2 ～ 12 の脂肪族飽和ジカルボン酸 (シュウ酸, マロン酸, コハク酸, グルタル酸, アジピン酸, ピメリン酸, スベリン酸, アゼライン酸, セバシン酸, ドデカン-2 酸など)、炭素数 4 ～ 14 の脂肪族不飽和ジカルボン酸 (マレイン酸, フマル酸, アルケニルコハク酸など)、炭素数 8 の芳香族ジカルボン酸 (フタル酸, イソフタル酸, テレフタル酸など)、その他、エポキシヘキサヒドロフタル酸等のエポキシ化物などのジカルボン酸および三価以上のカルボン酸、具体的にはクエン酸, トリメリット酸, ピロメリット酸などをあげることができる。またその誘導体としては、これら多価カルボン酸のモノエステル, ジエステル, 金属塩, 無水物, 酸塩化物等がある。

②多価アルコールとしては、グリコール類（エチレングリコール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；ポリエチレングリコール；プロピレングリコール；ジプロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；1，2－ブチレングリコール；1，3－ブチレングリコール；1，4－ブチレングリコール；2，3－ブチレングリコール；ポリブチレングリコール；2－メチル－2，4－ペンタンジオール；2－エチル－1，3－ヘキサンジオールなど）をはじめ、グリセリン，ヒンダードアルコール（ネオペンチルグリコール，トリメチロールプロパン，ペンタエリスリトール，ジペンタエリスリトールなど），ソルビトール，ソルビタンがある。また、その誘導体としては、例えば塩化物，金属塩等をあげることができる。

さらに、③一価脂肪酸としては、各種のもの（一級，二級，三級を含む）があるが、炭素数1～20のアルキル基、特に炭素数3～18の分岐アルキル基、とりわけ炭素数4～12の分岐アルキル基を有するものが、冷媒であるフロンとの溶解性が良い

（つまり、高温溶解温度が高い）ため好ましい。具体的には酢酸；プロピオン酸；酪酸；イソ酪酸；ピバル酸；n－バレイン酸；iso－バレイン酸；カプロン酸；2－エチル酪酸；n－カプロン酸；2－メチルカプロン酸；n－ヘプチル酸；n－オクタン酸；2－エチルヘキサノ酸；3，5，5－トリメチルヘ

キサン酸；ノナン酸；tert-ノナン酸；ドデカン酸；tert-ドデカン酸；ラウリン酸等をあげることができる。また、その誘導体としては、エステル、金属塩、酸塩化物、無水物などがある。

④一価脂肪族アルコールあるいはその誘導体としては、各種のものがあるが、炭素数1～20のアルキル基、特に炭素数3～18の分岐アルキル基、とりわけ炭素数4～12の分岐アルキル基を有するものが、冷媒であるフロンとの溶解性が良い（つまり、高温溶解温度が高い）ため好ましい。具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、iso-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、ジエチルカルビノール、n-ヘキシルアルコール、メチルアミルアルコール、エチルブチルアルコール、ヘブチルアルコール、メチルアミルカルビノール、ジメチルペンチルアルコール、n-オクチルアルコール、sec-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、iso-オクチルアルコール、n-ノニルアルコール、ジイソブチルカルビノール、n-デシルアルコール、iso-デシルアルコール等をあげることができる。また、その誘導体としては、例えば塩化物、金属塩等をあげることができる。

本発明のポリエステル化合物は、所定の動粘度を有するとともに、上記（Ⅳ）～（Ⅷ）の反応生成物であることが好ましい。ここで、反応生成物（Ⅳ）は、前述した①，②および③の化合物を反応させて得られるものである。この反応生成物（Ⅳ）の構造は、必ずしも明確ではないが、通常は①多価カルボン酸の二つのカルボキシル基（その誘導体にあつては、カルボキシル基から誘導される基、以下同じ）それぞれが、②多価アルコールの一つのヒドロキシル基（その誘導体にあつては、ヒドロキシル基から誘導される基、以下同じ）と反応して結合し、更にこの②多価アルコールの他の一つのヒドロキシル基が、③一価脂肪酸のカルボキシル基と反応して結合したものとなっている。なお、①多価カルボン酸の残りのカルボキシル基および②多価アルコールの残りのヒドロキシル基は、そのままカルボキシル基およびヒドロキシル基として存在しても、また他の官能基と反応したものとなつていてもよい。

反応生成物（Ⅴ）は、前述した①，②および④の化合物を反応させて得られるものである。この反応生成物（Ⅴ）の構造は、必ずしも明確ではないが、通常は②多価アルコールの二つのヒドロキシル基が、それぞれ①多価カルボン酸の一つのカルボキシル基と反応して結合し、更にこの①多価カルボン酸の残りのカルボキシル基が、④一価脂肪族アルコールのヒドロキシル基と反応して結合したものとなつてい

る。なお、①多価カルボン酸の残りのカルボキシル基および②多価アルコールの残りのヒドロキシル基は、そのままカルボキシル基およびヒドロキシル基として存在しても、また他の官能基と反応したものとなっていてよい。

また、本発明の冷凍機油組成物の主成分（即ち潤滑油基油）として、上記（A）成分と（B）成分の混合物を用いることも有効である。この際、（A）成分と（B）成分の混合割合は、特に制限はなく、様々な割合とすることができるが、好ましくは
（A）成分／（B）成分＝5～95／95～5（重量比）、特に好ましくは10～90／90～10（重量比）である。

なお、本発明の冷凍機油組成物の主成分（即ち潤滑油基油）として、鉱油を用いたり、上記（A）ポリオキシアルキレングリコール誘導体や上記（B）ポリエステル化合物以外の合成油を用いると、フロン134a等の水素含有フロン冷媒との相溶性が不十分なものとなる。

次に、本発明では、上記（A）ポリオキシアルキレングリコール誘導体及び／又は上記（B）ポリエステル化合物に、(a)多価アルコール部分脂肪酸エステル及び(b)ホスフェート化合物及び／又はホスファイト化合物を配合することが必要である。

ここで(a)多価アルコール部分脂肪酸エステルとは、グリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、

ペンタエリスリトール，ソルビタン，ソルビトール等の多価アルコールと炭素数 1 ～ 24 の直鎖又は分岐状の飽和又は不飽和の脂肪酸との部分エステルである。好ましくはグリセリン，ソルビタン，ソルビトールと炭素数 8 ～ 22 の脂肪酸との部分エステルであり、特にモノ脂肪酸エステルが最適である。

本発明の冷凍機油組成物において、この (a) 多価アルコール部分脂肪酸エステルの配合量は、特に制限はなく、状況により適宜選定すればよいが、好ましくは組成物全体に対して 0.1 ～ 10 重量%、特に好ましくは 0.5 ～ 5 重量%である。

一方、(b) 成分としては、ホスフェート化合物及びホスファイト化合物のいずれか一方あるいは両者を用いる。ここで、ホスフェート化合物は、アルキルホスフェート化合物とアリールホスフェート化合物に大別することができる。このホスフェート化合物の好適なものとしては、一般式



(式中、 R^{16} は総炭素数 15 以上の炭化水素基又は塩素化炭化水素基、特に炭素数 8 ～ 20 のアルキル基 (直鎖，分岐，飽和，不飽和)，フェニル基，炭素数 1 ～ 12 のアルキル基置換フェニル基，塩素化フェニル基，塩素化アルキルフェニル基を示し、また各 R^{16} は同じでも異なってもよい。)

で表わされる化合物があげられる。具体的には、トリクレジルホスフェート (TCP)，トリフェニル

ホスフェート，トリイソプロピルフェニルホスフェート，トリオクチルホスフェート，トリラウリルホスフェート，トリステアシルホスフェート，トリオレイルホスフェート，ジフェニルオクチルホスフェート，*o*－，*m*－，*p*－モノクロロフェニルホスフェート，ジクロロフェニルホスフェート，モノクロロトリルホスフェート，ジクロロトリルホスフェートなどが挙げられるが、特にトリクレジルホスフェートを用いることが好ましい。

次に(b)成分として用いるホスファイト化合物は、様々なものがあり、アルキルホスファイト化合物とアリールホスファイト化合物に大別することができる。このホスファイト化合物の好適なものとしては、一般式



(式中、 R^{17} は水素又は総炭素数15以上の炭化水素基、特に炭素数8～20のアルキル基(直鎖，分岐，飽和，不飽和)，フェニル基，炭素数1～12のアルキル基置換フェニル基を示し、また各 R^{17} は同じでも異なってもよい。但し、 R^{17} の2つ以上が水素である場合を除く。)

で表わされる化合物があげられる。具体的には、トリオクチルホスファイト，トリラウリルホスファイト，トリステアシルホスファイト，トリオレイルホスファイト，トリフェニルホスファイト，トリクレジルホスファイト，トリス(ノニルフェニル)ホス

ファイト，ジフェニルデシルホスファイト，ジオクチルไฮドロゲンホスファイト，ジラウリルไฮドロゲンホスファイト，ジオレイルไฮドロゲンホスファイト，ジ（ノニルフェニル）ไฮドロゲンホスファイトなどが挙げられる。

本発明では、上記(b)成分として、ホスフェート化合物とホスファイト化合物のいずれか一方あるいは両方を使用する。この(b)成分の配合量は特に制限はないが、通常は調製すべき組成物全体の 0.1 ～ 5 重量%、好ましくは 0.3 ～ 3 重量%の範囲で適宜選定する。

本発明の組成物は、(A) ポリオキシアルキレングリコール誘導体及び／又は (B) ポリエステル化合物を主成分とし、これに、(a)多価アルコール部分脂肪酸エステル及び(b)ホスフェート化合物及び／又はホスファイト化合物を配合したものであるが、さらに必要に応じて従来の潤滑油に使用されている各種添加剤、例えば耐荷重添加剤（極圧剤，油性剤，耐摩耗添加剤など），塩素捕捉剤，酸化防止剤，金属不活性化剤，消泡剤，清浄分散剤，粘度指数向上剤，防錆剤，腐食防止剤，流動点降下剤などを配合することができる。

さらにまた基油として、上記(A) ポリオキシアルキレングリコール誘導体や(B) ポリエステル化合物とともに、一般に潤滑油基油として用いられる鉱油や合成油を所望に応じて添加することができる。

上記耐荷重添加剤としては、モノスルフィド類、ポリスルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、チオスルフィネート類、硫化油脂、チオカーボネイト類、チオフェン類、チアゾール類、メタンスルホン酸エステル類などの有機硫黄化合物系のもの、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類（但し、一般式（IX）の構造のものを除く。）などのリン酸エステル系のもの、亜リン酸モノエステル類、亜リン酸ジエステル類、亜リン酸トリエステル類などの亜リン酸エステル系（但し、一般式（X）の構造のものを除く。）のもの、チオリン酸トリエステル類などのチオリン酸エステル系のもの、高級脂肪酸、ヒドロキシアリアル脂肪酸類、含カルボン酸多価アルコールエステル類、金属セッケンなどの脂肪酸系のもの、多価アルコールエステル類、アクリル酸エステル類などの脂肪酸エステル系のもの、塩素化炭化水素類、塩素化カルボン酸誘導体などの有機塩素系のもの、フッ素化脂肪族カルボン酸類、フッ素化エチレン樹脂、フッ素化アルキルポリシロキサン類、フッ素化黒鉛などの有機フッ素系のもの、高級アルコールなどのアルコール系のもの、ナフテン酸塩類（ナフテン酸鉛）、脂肪酸塩類（脂肪酸鉛）、チオリン酸塩類（ジアルキルジチオリン酸亜鉛）、チオカルバミン酸塩類、有機モリブデン化合物、有機スズ化合物、有機ゲルマニウム化合物、ホウ酸エステル類などの金属化合物系のもの

のがある。塩素捕捉剤としては、グリシジルエーテル基含有化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステル類、エポキシ化油脂、エポキシシクロアルキル基含有化合物などがある。酸化防止剤としては、フェノール類（2，6－ジターシャリーブチル－p－クレゾール），芳香族アミン類（ α －ナフチルアミン）などがある。金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール誘導体などがある。消泡剤としては、シリコンオイル（ジメチルポリシロキサン），ポリメタクリレート類などがある。清浄分散剤としては、スルホネート類，フェネート類，コハク酸イミド類などがある。粘度指数向上剤としては、ポリメタクリレート，ポリイソブチレン，エチレン－プロピレン共重合体，スチレン－ジエン水素化共重合体などがある。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1 ～ 18 及び比較例 1 ～ 4

第 1 表に示すように各種のポリオキシアルキレングリコール誘導体に、各種の添加剤を配合したものを試料油として、下記の試験方法で、アルミニウム材と鋼材間の耐摩耗性，安定性及び高温臨界溶解温度を測定した。結果を第 1 表に示す。

（1）耐摩耗性

ファレックス耐摩耗試験で、ブロックをアルミニ

ウム (A 4 0 3 2) 、ピンを鋼 (S U J - 2) とし
て評価した。フロン 1 3 4 a の吹込み量を
1 0 ℓ / 時間、荷重を 5 0 0 ポンド、時間を 1 時間
として摩耗量を測定した。

(2) 安定性

シールドチューブ試験により評価を行った。

試料油と冷媒 (フロン 1 3 4 a) との 2 : 1 混合
物を鉄、銅、アルミニウムの触媒とともにガラス管
に封入し、1 7 5 °C において 7 2 0 時間加熱した後、
油と触媒の外観を観察し、スラッジの有無を調べた。

(3) 高温臨界溶解温度

内容積約 1 0 ml のガラス製耐圧容器に、試料油と
冷媒 (フロン 1 3 4 a) を 1 : 9 の比率 (重量) で
封入し、均一に溶解した状態から徐々に温度を上昇
させて行き、試料油と冷媒が分離し始める温度を測
定し、高温臨界溶解温度とした。

第 1 表

No.	組 成				
	ポリオキシプロピレングリコール誘導体	(a) 成 分		(b) 成 分	
		種 類	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)
実施例 1	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	ソルビタンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 2	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	ソルビタンモ/オレエート	2	TCP ^{*7}	1
実施例 3	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	ソルビタンモ/オレエート	5	TCP ^{*7}	1
実施例 4	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	ソルビタンモ/オレエート	10	TCP ^{*7}	1
実施例 5	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	グリセリンモ/オレエート	1.5	TCP ^{*7}	1
実施例 6	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	グリセリンモ/オレエート	3	TCP ^{*7}	1
実施例 7	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*2}	ソルビタンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 8	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*2}	グリセリンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 9	ポリオキシプロピレングリコールモ/メチルエーテル ^{*3}	ソルビタンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 10	ポリオキシプロピレングリコールモ/メチルエーテル ^{*3}	グリセリンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 11	ポリオキシプロピレングリコール ^{*4}	ソルビタンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 12	ポリオキシプロピレングリコール ^{*4}	グリセリンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 13	ポリオキシプロピレングリコール の グリセリン誘導体トリメチルエーテル ^{*5}	ソルビタンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 14	ポリオキシプロピレングリコールモ/ブチルエーテル ^{*6}	ソルビタンモ/オレエート	1	TCP ^{*7}	1

第 1 表 (続き)

No.	組 成				
	ポリオキシプロピレングリコール誘導体	(a) 成 分		(b) 成 分	
		種 類	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)
実施例 1 5	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	ソルビタンモノオレート	2	TOP ^{*8}	1
実施例 1 6	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	ソルビタンモノオレート	1	DOHP ^{*8}	1
実施例 1 7	P0・E0(9:1)共重合体のグリコールジメチルエーテル ^{*10}	ソルビタンモノオレート	1	TCP ^{*7}	1
実施例 1 8	P0・E0(8:2)共重合体のグリコールジメチルエーテル ^{*11}	ソルビタンモノオレート	1	TCP ^{*7}	1
比較例 1	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	ソルビタンモノオレート	5	—	—
比較例 2	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	—	—	TCP ^{*7}	1
比較例 3	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	ジオクチルアジベート	10	TCP ^{*7}	1
比較例 4	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*1}	塩素化パラフィン	1.5	—	—

第 1 表 (続き)

No.	性 能				
	耐摩耗性 (mg)	安 定 性			高温臨界溶解 温度 (°C)
		外観	触 媒	スラッジの有無	
実施例 1	1.0	良好	良好	無	60以上
実施例 2	0.6	良好	良好	無	60以上
実施例 3	0.2	良好	良好	無	60以上
実施例 4	0.2	良好	良好	無	60以上
実施例 5	2.0	良好	良好	無	60以上
実施例 6	8	良好	良好	無	60以上
実施例 7	1.5	良好	良好	無	60以上
実施例 8	2.3	良好	良好	無	60以上
実施例 9	2.0	良好	良好	無	60以上
実施例 10	3.1	良好	良好	無	60以上
実施例 11	2.5	良好	良好	無	60以上
実施例 12	2.9	良好	良好	無	60以上
実施例 13	1.8	良好	良好	無	60以上
実施例 14	2.1	良好	良好	無	56

第 1 表 (続き)

No.	性 能				
	耐摩耗性 (mg)	安 定 性			高温臨界溶解 温度 (°C)
		外観	触 媒	スラッジの有無	
実施例 15	0.5	良好	良好	無	60 以上
実施例 16	0.4	良好	良好	無	60 以上
実施例 17	0.6	良好	良好	無	60 以上
実施例 18	0.6	良好	良好	無	60 以上
比較例 1	116	良好	良好	無	60 以上
比較例 2	65	良好	良好	無	60 以上
比較例 3	61	良好	良好	無	60 以上
比較例 4	27	褐色	変色 (腐食)	有	60 以上

*1 平均分子量 1270, *2 平均分子量 640, *3 平均分子量 1030,

*4 平均分子量 1100, *5 平均分子量 1200, *6 平均分子量 1100,

*7 トリクレシルホスフェート, *8 トリオクチルホスフェート,

*9 ジオクチルハイドロゲンホスファイト,

*10 POはプロピレンオキサイドを示し、PEはエチレンオキサイドを示す。このものの平均分子量は1300である。

*11 POはプロピレンオキサイドを示し、PEはエチレンオキサイドを示す。このものの平均分子量は1300である。

実施例 19 ～ 33 及び比較例 5 ～ 8

第 2 表に示すように各種のポリエステル化合物に、各種の添加剤を配合したものを試料油として、下記の試験方法で、アルミニウム材と鋼材間の耐摩耗性、安定性及び高温臨界溶解温度を測定した。結果を第 2 表に示す。

(1) 耐摩耗性

ファレックス耐摩耗試験で、ブロックをアルミニウム (A 4 0 3 2)、ピンを鋼 (S U J - 2) として評価した。フロン 1 3 4 a の吹込み量を 1 0 ℓ / 時間、荷重を 4 0 0 ポンド、時間を 1 時間、回転数を 1 2 0 0 rpm, 油温 8 0 °C として摩耗量を測定した。

(2) 安定性

シールドチューブ試験により評価を行った。

試料油と冷媒 (フロン 1 3 4 a) との 2 : 1 混合物を鉄, 銅, アルミニウムの触媒とともにガラス管に封入し、1 7 5 °C において 7 2 0 時間加熱した後、油と触媒の外観を観察し、スラッジの有無を調べた。

(3) 高温臨界溶解温度

内容積約 1 0 ml のガラス製耐圧容器に、試料油と冷媒 (フロン 1 3 4 a) を 1 : 9 の比率 (重量) で封入し、均一に溶解した状態から徐々に温度を上昇させて行き、試料油と冷媒が分離し始める温度を測定し、高温臨界溶解温度とした。

(4) 飽和水分量

試料油と水を、各々 20 ml 混合攪拌し、静置後油層を分離して、その油層の水分量を測定した。

第2表

	組 成				性 能						
	ポリエステル化合物	(a) 成 分		(b) 成 分		耐摩耗性 (mg)	安 定 性				
		種 類	配合量 (wt%)	種 類	配合量 (wt%)		外 観	触 媒	スラッジ有無		
実施例19	エステル化合物I ^{*1}	ソルビタンモノオレート	1	TCP	1	90	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例20	エステル化合物I ^{*1}	ソルビタンモノオレート	2	TCP	1	82	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例21	エステル化合物I ^{*1}	ソルビタンモノオレート	5	TCP	1	0.5	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例22	エステル化合物I ^{*1}	ソルビタンモノオレート	10	TCP	1	0.2	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例23	エステル化合物I ^{*1}	グリセリンモノオレート	1.5	TCP	1	73	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例24	エステル化合物I ^{*1}	グリセリンモノオレート	3	TCP	1	22	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例25	エステル化合物II ^{*2}	ソルビタンモノオレート	3	TCP	1	43	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例26	エステル化合物II ^{*2}	グリセリンモノオレート	3	TCP	1	50	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例27	エステル化合物III ^{*3}	ソルビタンモノオレート	3	TCP	1	41	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例28	エステル化合物III ^{*3}	グリセリンモノオレート	3	TCP	1	49	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例29	エステル化合物IV ^{*4}	ソルビタンモノオレート	3	TCP	1	30	良好	良好	無	90以上	0.2
実施例30	エステル化合物IV ^{*4}	グリセリンモノオレート	3	TCP	1	38	良好	良好	無	90以上	0.2

第 2 表 (続き)

	組 成				性 能				
	ポリエステル化合物	(a) 成 分		(b) 成 分		耐摩耗性 (mg)	安 定 性		
		種 類	配合量 (wt.%)	種 類	配合量 (wt.%)		外観	触媒	スラッジ有無
実施例 31	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル ^{*5} と エステル化合物 III ^{*3} の 1:1 混合物	ソルビタンモノオレート	5	TCP	1	0.2	良好	良好	無
実施例 32	エステル化合物 II ^{*2}	ソルビタンモノオレート	5	TOP	1	0.2	良好	良好	無
実施例 33	エステル化合物 I ^{*1}	ソルビタンモノオレート	5	DOHP	1	0.2	良好	良好	無
比較例 5	エステル化合物 I ^{*1}	ソルビタンモノオレート	5	—	—	焼付	良好	良好	良好
比較例 6	エステル化合物 I ^{*1}	—	—	TCP	1	190	良好	良好	良好
比較例 7	エステル化合物 I ^{*1}	ジメチルジブタート	10	TCP	1	焼付	良好	良好	良好
比較例 8	エステル化合物 I ^{*1}	塩素化ラフィン	1.0	—	—	20	褐色	変色	有

* 1 エステル化合物 I : ネオペンチングリコール, アジピン酸及び 2-メチルカプロン酸のポリエステル 動粘度 90.5 cSt (40°C), 流動点 -50°C 以下

* 2 エステル化合物 II : ジペンタエリスリトールと iso-バレイン酸のヘキサエステル 動粘度 70.5 cSt (40°C), 流動点 -45°C

* 3 エステル化合物 III : トリメチロールプロパントリノナネート (チバ薬工社製, 粘度 2700) 動粘度 20.3 cSt (40°C), 流動点 -50°C 以下

* 4 エステル化合物 IV : ポリ-1, 2-プロピレングリコール, アジピン酸及びメチルアルコールのポリエステル

動粘度 33.2 cSt (40°C), 流動点 -50°C 以下

* 5 ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテルの平均分子量は 1270

産業上の利用可能性

本発明の冷凍機油組成物は、フロン 1 3 4 a 等の水素含有フロン冷媒雰囲気下で、安定性、該冷媒との相溶性および潤滑性能に優れるとともに、特にアルミニウム材と鋼材間の耐摩耗性向上に極めて有効に作用する。更に水分の吸湿性も小さいという利点がある。したがって、本発明の冷凍機油組成物は、圧縮型冷凍機をはじめ、水素含有フロン冷媒を用いる各種の冷凍機の潤滑油として利用される。特に、フロン 1 3 4 a 等の水素含有フロン化合物（水素含有弗化アルカン）（具体的には、上記フロン 1 3 4 a 以外に、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（フロン-1 3 4）；1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン（フロン-1 2 3）；1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン（フロン-1 4 2 b）；1, 1-ジフルオロエタン（フロン-1 5 2 a）；クロロジフルオロメタン（フロン-2 2）あるいはトリフルオロメタン（フロン-2 3）など）との相溶性が良好である。

したがって、本発明の冷凍機油組成物は、各種の水素含有フロン化合物を冷媒として用いる冷凍機、電気冷蔵庫、クーラー（特にカーエアコン）、ヒートポンプ等の潤滑油として有効な利用が期待される。

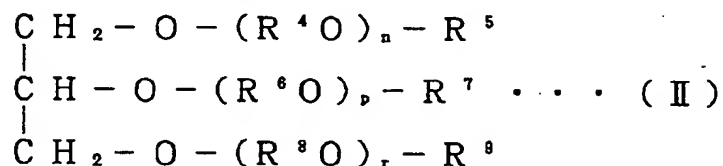
請求の範囲

1. (A) ポリオキシアルキレングリコール誘導体及び(B) 40℃における動粘度が5～1000 cStでありかつエステル結合を二個以上有するポリエステル化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物に、(a)多価アルコール部分脂肪酸エステル及び(b)ホスフェート化合物及びホスファイト化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を配合したことを特徴とする水素含有弗化炭化水素冷媒用冷凍機油組成物。

2. (A) ポリオキシアルキレングリコール誘導体が、一般式



及び/又は一般式



(式中、 R^1 , R^3 , R^5 , R^7 及び R^8 は、それぞれ水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数1～20のアシル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数4～20のシクロアルキル基を示し、 R^2 , R^4 , R^6 及び R^8 は、それぞれ炭素数2～4のアルキレン基を示す。 m は3～100の数値を示し、 n , p 及び r は、式 $3 \leq n + p + r \leq 100$ を満たす正の数で

ある。)

で表わされるものである請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

3. (B) ポリエステル化合物が、①多価カルボン酸あるいはその誘導体、②多価アルコールあるいはその誘導体および③一価脂肪酸あるいはその誘導体の反応生成物である請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

4. (B) ポリエステル化合物が、①多価カルボン酸あるいはその誘導体、②多価アルコールあるいはその誘導体および④一価脂肪族アルコールあるいはその誘導体の反応生成物である請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

5. (B) ポリエステル化合物が、②多価アルコールあるいはその誘導体および③一価脂肪酸あるいはその誘導体の反応生成物である請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

6. (B) ポリエステル化合物が、④一価脂肪族アルコールあるいはその誘導体および①多価カルボン酸あるいはその誘導体の反応生成物である請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

7. (a) 多価アルコール部分脂肪酸エステル 0.1 ~

10 重量% 及び (b) ホスフェート化合物 及び ホスファイト化合物 から選ばれた 少なくとも 1 種の化合物

0.1 ~ 5 重量% の割合で含有する請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

8. ③ 一価脂肪酸 あるいは その誘導体が、炭素数 3 ~ 18 の分岐アルキル基を有するものを含むものである請求項 3 または 5 記載の冷凍機油組成物。

9. ④ 一価脂肪族アルコール あるいは その誘導体が、炭素数 3 ~ 18 の分岐アルキル基を有するものを含むものである請求項 4 または 6 記載の冷凍機油組成物。

10. 請求項 1 記載の冷凍機油組成物からなる潤滑油を用いて、冷媒として水素含有弗化炭化水素を使用する圧縮型冷凍機の潤滑を行うことを特徴とする潤滑方法。

11. コンプレッサー、冷媒としての水素含有弗化炭化水素 及び 潤滑油としての請求項 1 記載の冷凍機油組成物からなる圧縮型冷凍システム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01469

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ C10M169/04// (C10M169/04, C10M107:34, C10M129:76, C10M137:04), C10N40:30																				
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 30%; text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 10px; vertical-align: top;">IPC</td> <td style="padding: 10px; vertical-align: top;">C10M129/76, C10M137/04-10, C10M107/34, C10M105/18, C10N40:30</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	IPC	C10M129/76, C10M137/04-10, C10M107/34, C10M105/18, C10N40:30														
Classification System	Classification Symbols																			
IPC	C10M129/76, C10M137/04-10, C10M107/34, C10M105/18, C10N40:30																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; text-align: left; padding: 5px;">Category ⁹</th> <th style="width: 70%; text-align: left; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; text-align: left; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 336,171 (Nippon Oil Co., Ltd.), October 11, 1989 (11. 10. 89), Claims & JP, A, 2-43290 & JP, A, 2-84491</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 1-271491 (Nippon Oil Co., Ltd.), October 30, 1989 (30. 10. 89), Claim (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 17,072 (DOW CHEMICAL Co.), October 15, 1980 (15. 10. 80) & US, A, 4,302,343 & JP, A, 55-133489</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 56-26997 (Showa Aluminum Corp.), March 16, 1981 (16. 03. 81), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 61-60791 (Hitachi, Ltd.), March 28, 1986 (28. 03. 86), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	EP, A, 336,171 (Nippon Oil Co., Ltd.), October 11, 1989 (11. 10. 89), Claims & JP, A, 2-43290 & JP, A, 2-84491	1-11	Y	JP, A, 1-271491 (Nippon Oil Co., Ltd.), October 30, 1989 (30. 10. 89), Claim (Family: none)	1-11	A	EP, A, 17,072 (DOW CHEMICAL Co.), October 15, 1980 (15. 10. 80) & US, A, 4,302,343 & JP, A, 55-133489	1-11	A	JP, A, 56-26997 (Showa Aluminum Corp.), March 16, 1981 (16. 03. 81), (Family: none)	1-11	A	JP, A, 61-60791 (Hitachi, Ltd.), March 28, 1986 (28. 03. 86), (Family: none)	1-11
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																		
Y	EP, A, 336,171 (Nippon Oil Co., Ltd.), October 11, 1989 (11. 10. 89), Claims & JP, A, 2-43290 & JP, A, 2-84491	1-11																		
Y	JP, A, 1-271491 (Nippon Oil Co., Ltd.), October 30, 1989 (30. 10. 89), Claim (Family: none)	1-11																		
A	EP, A, 17,072 (DOW CHEMICAL Co.), October 15, 1980 (15. 10. 80) & US, A, 4,302,343 & JP, A, 55-133489	1-11																		
A	JP, A, 56-26997 (Showa Aluminum Corp.), March 16, 1981 (16. 03. 81), (Family: none)	1-11																		
A	JP, A, 61-60791 (Hitachi, Ltd.), March 28, 1986 (28. 03. 86), (Family: none)	1-11																		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>																				
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search January 28, 1991 (28. 01. 91) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report February 12, 1991 (12. 02. 91) </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority Japanese Patent Office </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search January 28, 1991 (28. 01. 91)	Date of Mailing of this International Search Report February 12, 1991 (12. 02. 91)	International Searching Authority Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer														
Date of the Actual Completion of the International Search January 28, 1991 (28. 01. 91)	Date of Mailing of this International Search Report February 12, 1991 (12. 02. 91)																			
International Searching Authority Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer																			

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/ 01469

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl.⁸ C10M169/04 // (C10M169/04, C10M107:34, C10M129:76, C10M137:04), C10N40:30		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P O	C10M129/76, C10M137/04-10, C10M107/34, C10M105/18, C10N40:30	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	EP, A, 336,171 (日本石油株式会社), 11. 10月. 1989 (11. 10. 89), Claims & JP, A, 2-43290 & JP, A, 2-84491	1-11
Y	JP, A, 1-271491 (日本石油株式会社), 30. 10月. 1989 (30. 10. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	EP, A, 17,072 (DOW CHEMICAL Co.), 15. 10月. 1980 (15. 10. 80) & US, A, 4,302,343 & JP, A, 55-133489	1-11
A	JP, A, 56-26997 (昭和アルミニウム株式会社), 16. 3月. 1981 (16. 03. 81), (ファミリーなし)	1-11
A	JP, A, 61-60791 (株式会社 日立製作所),	1-11
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 28. 01. 90	国際調査報告の発送日 12.02.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 星 野 紹 英	4 H 8 2 1 7

第2ページから続く情報

(Ⅷ 欄の続き)

28. 3月. 1986 (28. 03. 86), (ファミリーなし)

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。
追加手数料異議の申立てに関する注意
☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。